

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130062

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl. C04B 35/626
C04B 35/495
C04B 35/46
C04B 35/48
C04B 35/49

(21)Application number : 08-299603 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY
(22)Date of filing : 24.10.1996 (72)Inventor : SEKIYA TADASHI
KUSUMOTO KEIJI

(54) PRODUCTION OF POWDERY STARTING MATERIAL FOR PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce fine powdery starting material for piezoelectric ceramic having satisfactory dispensability and capable of sintering at a low temp.

SOLUTION: When coprecipitated powder having the compsn. of a piezoelectric perovskite type compd. or its solid soln. is produced, a mixture of inorg. salts of metals is decomposed under heating in an amine-contg. org. solvent to form a precipitate and residual substances other than oxides are evaporated or decomposed and removed by firing the precipitate by heating at 500° C. The objective fine powdery starting material for piezoelectric ceramic excellent in uniformity in compsn., particle diameter and particle shape and having satisfactory sinterability is easily produced at a low cost and other oxide type functional material is also produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3041411

[Date of registration] 10.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3041411号
(P3041411)

(45)発行日 平成12年5月15日(2000.5.15)

(24)登録日 平成12年3月10日(2000.3.10)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 4 B 35/626

C 0 4 B 35/00

A

C 0 1 G 23/00

C 0 1 G 23/00

C

25/00

25/00

33/00

33/00

A

53/00

53/00

A

請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-299603

(22)出願日

平成8年10月24日(1996.10.24)

(65)公開番号

特開平10-130062

(43)公開日

平成10年5月19日(1998.5.19)

審査請求日

平成8年10月24日(1996.10.24)

(73)特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者

関谷 忠

愛知県名古屋市守山区弁天が丘701番地

(72)発明者

楠本 慶二

愛知県岩倉市大地町上千13番地

(74)指定代理人

220000334

工業技術院名古屋工業技術研究所長

審査官

三崎 仁

(56)参考文献

特開 昭63-95119 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電セラミックス用原料粉体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電性ペロブスカイト型化合物またはその固溶体の組成を有する共沈粉体を非水溶液系で製造する方法であって、ペロブスカイト構成成分を含有する金属の無機塩の混合物をアミンを含む有機溶媒中で加熱しつつ分解することにより沈澱物を生成させたのち、それを500℃以上の温度で加熱焼成することによって、さらに残留している酸化物以外の物質を蒸発または分解させて除去することを特徴とする圧電性ペロブスカイト型化合物またはその固溶体の単一相からなる粉体の製造方法。

【請求項2】 アミン及びアルコールの非水溶媒を用いる、請求項1に記載の粉体の製造方法。

【請求項3】 ペロブスカイト化合物またはその固溶体の単一相からなる粉体が、ジルコン酸チタン酸鉛(PZ

T)、ジルコン酸鉛(PZ)、チタン酸鉛(PT)、チタン酸バリウム(BT)、チタン酸ストロンチウム(ST)、ニオブ酸マグネシウム鉛(PMN)、ニオブ酸ニッケル鉛(PNN)から選択されたものである、請求項1に記載の粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクチュエータ材料として重要な圧電セラミックスの原料粉体の製造法に関するものであり、微細で分散性の良い原料粉体を得ることによって圧電セラミックスの焼結性を高め、その機械的強度の向上及び圧電変位量の拡大を図ることを目的としている。この技術の適用により圧電セラミックスのさらに過酷な条件下での使用が可能となり、新たな用途分野の拡大が期待できる。

【0002】

【従来の技術】圧電セラミックスとは、外力を加えると分極が生じて電荷が誘起され、逆に電圧を加えると電圧に比例した歪みが誘起される性質をもつセラミックスのことである。圧電セラミックスの応用分野は、超音波発振子、フィルタ共振子、電気音響変換素子、マイクロフォン、音響センサなどのようにその振動特性を利用したものがほとんどであるが、最近アクチュエータとしての需要が急速に高まり、ポジショナ、圧電ダンパ、超音波小型モータ等として実用化されている。これらのアクチュエータは、元々、軽量物を変位させるように設計されたものであり、通常の固相反応法によって得られるセラミックスではほぼ目的が達成されている。一方、最近、自動車、鉄道、船舶、航空・宇宙、土木・建築等の分野で巨大機械・システムの振動抑制や姿勢修正等のヘルスケアリングをセラミックアクチュエータで行おうとする機運が高まっているが、現状技術による圧電セラミックスをこうした巨大機械・システム用のアクチュエータとして適用しようとした場合、その機械的強度及び変位量が絶対的に不足している。

【0003】現在最も広く用いられている圧電セラミックスは、ペロブスカイト型化合物のジルコン酸鉛 (PbZrO_3 、PZ) とチタン酸鉛 (PbTiO_3 、PT) を約53:47の割合で固溶させたいわゆるPZT系セラミックスであり、通常、酸化鉛 (PbO)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 及び酸化チタン (TiO_2) の混合物を高温で反応させて焼結する固相反応法によって製造される。また、チタン酸バリウム (BaTiO_3 、BT)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 、ST)、ニオブ酸マグネシウム鉛 ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 、PMN)、ニオブ酸ニッケル鉛 ($\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 、PNN) 等のペロブスカイト型化合物がPZT系セラミックスの特性改善のための固溶成分として用いられている。

【0004】固相反応法の場合、原料混合物を少なくとも950℃以上の温度で加熱することによってペロブスカイト相を形成させ、次にその成形体を1200～1250℃辺りの温度で焼結するという2段階の加熱プロセスが必要である。特に、ペロブスカイト相の形成段階では、単一相を得るために加熱後、再粉碎、混合し、また加熱するといった手順を繰り返す必要がある。固相反応法は、焼結温度が高いため異常粒成長が起きたり、焼結体中に気孔が取り残されることが多く、緻密な焼結体を得る上で適した方法とは言い難い。さらに機械的強度及び変位量の大きなセラミックアクチュエータを得るためには、従来以上に粒子の組成、粒子径、粒子の形状、粒界相等の組織制御を厳密に行った気孔を含まない緻密な焼結体を得ることが前提条件であり、その点を考慮した原料粉体の合成法の確立が不可欠である。

【0005】一方、一般の圧電セラミックスは酸化鉛を

主成分としたペロブスカイト型化合物またはその固溶体であるため、焼結体製造過程での酸化鉛の蒸発による組成のずれが問題となっており、焼成用鞘の構造を工夫したり、酸化鉛を化学量論量よりも過剰に添加するなど一定の対策が必要である。このような煩わしさを軽減するためにも、微細で分散性に優れ、より低温度でペロブスカイト相が生成し、且つ焼結可能な圧電セラミックス用原料粉体の製造法の確立がますます重要となっている。

【0006】高純度で微細なセラミック原料粉体を得るための一般的な方法として、金属の無機塩を水に溶解し、アンモニア等のアルカリを添加して加水分解させる共沈法が知られている。しかし、水溶液法の場合、水の存在がかえって分散性の良い粉体を得る上での障害となっていることが多い。すなわち、これは、水溶液法では、沈殿物が水酸化物または水和水酸化物であることが多く、水酸基 (OH基) を介した水素結合が生じて沈殿粒子が凝集しやすくなるためである。分散性を高めるために、界面活性剤を添加する等の工夫がなされているが、必ずしも完璧な方法ではない。また、水溶液法では、沈殿を完全に行うためのpH調整の煩わしさがある上、沈殿物の水洗及び濾別操作が必要なため化学量論組成からのずれの問題が常に存在する。

【0007】一方、溶液から沈殿を製造するもう一つの方法として、アルコキシド加水分解法がある。これは、金属アルコキシドを有機溶媒に溶かし、何らかの形で水を作用させて加水分解するもので、アルコキシドの種類やアルコキシド溶液の濃度を適当に選ぶことによって粒径と分散性が制御できる。水溶液法よりも微細で分散性の優れた沈殿粒子が得られることが特徴であり、その理由として、加水分解反応が緩慢であることと、水が少量しか存在しないために水酸化物が生成しにくいことが考えられている。現在、アルコキシド加水分解法は、組織制御された機能性セラミックスを得る上で最も優れた原料粉体製造法として注目されているが、アルコキシドが高価であることと、全般的に不安定であるため空気中での取り扱いには注意を要するという欠点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】圧電セラミックスの応用分野がますます拡大しつつある現状を考えると、できるだけ安価な原料を用いた簡単な製造法による微細で分散性が良く、低温度で焼結可能な原料粉体の製造法の開発が望まれる。そのような製造法を考える場合、従来法の問題点を把握し、それを改善する方法を探るのが妥当である。粒子径、分散性が簡単に制御できる点で、溶液沈殿法に勝るものはない。金属の無機塩は比較的安価で広く市販されており、出発原料として検討する価値がある。従って、圧電セラミックス用原料粉体の製造方法としては、溶液沈殿法であって、且つ出発原料が無機金属塩である従来よりもさらに微細で分散性の良い粉体が製造できる技術が確立されれば産業界に対して大きな波及

効果が期待できる。

【0009】そこで、本発明者らは、上記前提条件を基に、如何にして微細で分散性の良い圧電セラミックス用原料粉体が得られるかについて鋭意検討した結果、金属無機塩を非水溶媒中で分解して共沈する方法を見出し、本発明を完成するに至った。ここで、非水溶媒としてはアミンを含む有機溶媒を用いる。アミンはアルカリ性のため金属無機塩と反応し、酸化物の沈殿を生成する役割を果たす。しかもアミンのアルカリ性はアンモニアのそれよりも低いため、無機塩との反応が緩慢であり、微細な沈殿物が得られやすい。有機溶媒としてアミンのみでも構わないが、より均質で微細な沈殿を形成させるためには他の有機溶媒、例えばアルコールのようなもので薄めた方がよい。特に、アルコールは、無機塩に含まれる結晶水を脱水し、水酸化物の生成を防ぐと共に沈殿物の分散性を高める効果があるため、薄め液としては最適と考えられる。ここで、沈殿粒子の径は、アミンの濃度、無機塩の仕込量、加熱温度等を変化させることによって制御できる。

【0010】すなわち、本発明は、上記知見に基づいて、金属の無機塩の混合物をアミンを含む有機溶媒中で加熱しつつ分解して沈殿物を生成させたのち、それを500℃以上の温度で加熱焼成することによって圧電性ペロブスカイト型化合物またはその固溶体の組成を有する共沈粉体を製造するものであって、微細で分散性に優れ、より低温度でペロブスカイト相が生成し、且つ焼結可能な圧電セラミックス用原料粉体の製造法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、圧電性ペロブスカイト型化合物またはその固溶体の組成を有する共沈粉体を非水溶液系で製造する方法であって、ペロブスカイト構成成分を含有する金属の無機塩の混合物をアミンを含む有機溶媒中で加熱しつつ分解することにより沈殿物を生成させたのち、それを500℃以上の温度で加熱焼成することによって、さらに残留している酸化物以外の物質を蒸発または分解させて除去することを特徴とする圧電性ペロブスカイト型化合物またはその固溶体の単一相からなる粉体の製造方法、である。また、本発明は、アミン及びアルコールの非水溶媒を用いる、上記粉体の製造方法、及びペロブスカイト化合物またはその固溶体の単一相からなる粉体が、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)、ジルコン酸鉛(PZ)、チタン酸鉛(PT)、チタン酸バリウム(BT)、チタン酸ストロンチウム(ST)、ニオブ酸マグネシウム鉛(PMN)、ニオブ酸ニッケル鉛(PNN)から選択されたものである、上記粉体の製造方法、である。

【0012】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明は、従来の水溶液沈殿法における水

をアルコールに、アンモニアをアミンに置き換えた沈殿反応によって従来技術の問題点を解決しようとするものである。出発物質としては、鉛、ジルコニウム、チタン、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、ニオブウム、ニッケル等を含有する無機塩を用いる。これらの無機塩を分解後ペロブスカイト型化合物またはその固溶体組成となるような割合で秤量した混合物を適量のアミン及びアルコール、さらに少量の有機系界面活性剤と共に還流しながら加熱する。沈殿反応が完了したならば、冷却器を還流から蒸発捕集に切り替えて有機溶媒を沈殿物から除去する。ここで、有機溶媒を蒸発させるためであれば、真空等他の方法を用いることもできる。次に、沈殿物を500℃以上好ましくは550℃辺りの温度で仮焼することによってまだ残留している酸化物以外の物質を完全に蒸発させる。このように仮焼によって酸化物以外の残留物を除去する必要があるため、無機塩としては、硝酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩等が適している。

【0013】アミンは、プロピルアミン、ブチルアミン、エタノールアミン等の一般に市販されているもので、アミノ基がついた有機化合物であれば、第一アミン、第二アミン、アルコールアミンといった違いは本質的なことではない。しかし、沈殿反応が十分進行する必要があることとその後の取り扱い易さの点で、100～150℃あたりに沸点を有するものが望ましい。アルコール類は、沈殿反応終了後回収してリサイクルすることを考慮すると、アミンとしてプロピルアミンを用いたときは、プロパノール、ブチルアミンを用いたときはブタノールといった具合に同一基のものを用いることが望ましいが、これも本質的なことではない。このように、本発明方法は、金属無機塩に含まれる結晶水以外の水は一切使用しないことと、蒸発とさらに高温での加熱によって有機溶媒とその他の残留物を除去し、純粋な沈殿物を取り出すことを特徴としており、仕込み組成が最終生成物まで正確に受け継がれる利点がある。

【0014】

【作用】上記手順による粉体製造法に従えば、圧電セラミックスとして重要なジルコン酸チタン酸鉛(PZT)はもとより、その端成分であるジルコン酸鉛(PZ)及びチタン酸鉛(PT)、PZTの特性改善のための固溶成分として重要であるチタン酸バリウム(BT)、チタン酸ストロンチウム(ST)、ニオブ酸マグネシウム鉛(PMN)、ニオブ酸ニッケル鉛(PNN)等のペロブスカイト化合物の粉体であって、且つ優れた焼結特性を示す粉体の製造が容易にできる。得られた沈殿物は、

(1)極めて微細、(2)分散性が良い、(3)混合状態が良い、(4)反応性が高い、等の特徴を有し、そのために沈殿物を550℃程度の温度で仮焼した段階でペロブスカイト相の単一相が得られる。

【0015】このペロブスカイト相の生成温度は、従来

技術のものと比較して驚異的に低い。その理由は、沈殿粒子が微細なコロイド状で、その反応性が極めて高いためと考えられ、このことが、本発明方法の特徴と言える。水溶液沈殿法では、沈殿物を仮焼する過程で粉体の凝集がさらに進行し、それが焼結体中への気孔取り込みの原因となるが、本発明方法による沈殿物は、550℃で仮焼しても、(1)極めて微細、(2)分散性が良い、(3)焼結性が良い等、緻密な焼結体を製造する上で本質的な粉体の特徴は維持されたままである。上でも述べたように、固相反応法によってペロブスカイト相の焼結体を得るためには、950℃辺りでの加熱によるペロブスカイト相の形成と、さらにそれを1200~1250℃辺りの温度で焼結する2段階の加熱過程が必要である。鉛含有ペロブスカイト相の場合、焼結過程で酸化鉛の蒸発に注意を払わなければならないという問題がある。しかし、本発明方法による粉体を用いれば、こうした従来技術の問題点を大きく改善することができる。

【0016】すなわち、本発明方法による粉体は既にペロブスカイト相から成るものであり、しかも優れた焼結性を示すので、従来技術の焼結温度を大幅に引き下げることができ、酸化鉛蒸発の問題にしてもさらに簡単な対策で解決できる。また、本発明方法による粉体を用いれば、簡単な成形法と1100℃といった低温度での焼結でも実用上妥当な圧電特性（電気機械結合係数）を示す焼結体を得られる。このように、本発明は、緻密で機械的強度が高く変位量の大きな圧電セラミックスを得る上で重要な微細で分散性に優れ、且つ焼結性の良い原料粉体を得るための安価で簡単な製造方法を提供するものであり、この発明により、圧電セラミックスの応用分野がさらに拡大するものと思われる。

【0017】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限

定されるものではない。

実施例

出発原料の無機金属塩としては硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 、塩基性酢酸鉛 $Pb(CH_3COO) \cdot Pb(OH)_2$ 、硝酸ジルコニル $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、酢酸ジルコニル $ZrO(CH_3COO)_2$ 、シュウ酸チタニルアンモニウム $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ 、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、シュウ酸バリウム $BaC_2H_4 \cdot 2H_2O$ 、硝酸ストロンチウム $Sr(NO_3)_2$ 、シュウ酸マグネシウム $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、シュウ酸ニッケル $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、シュウ酸水素ニオブ $Nb(HC_2O_4)_5 \cdot 2H_2O$ 等を用いた。これらの無機金属塩を分解後ペロブスカイト組成となるような割合で約20~30g秤量し、その混合物を500mlのセパラブルフラスコにアミン100ml及びアルコール100ml、界面活性剤ブリジー35耳かき一杯と共に入れ、2~3時間攪拌と還流を続けながら加熱し、沈殿物を生成させた。沈殿反応終了後、冷却器を切り替えて有機溶媒を蒸発させて捕集し、蒸発がほぼ終了した段階でフラスコのカバーを取り外し、フラスコをマントルヒーター上に移し、溶液の沸点よりも多少高い温度で加熱し、有機溶媒を完全に蒸発させた。次に、沈殿物を白金坩堝に入れ、約550℃の温度で仮焼することによってさらに残留している酸化物以外の物質を蒸発または分解させて除去した。こうして得られた粉体については、X線回折によって生成相を調べた。また、圧電体組成の粉体については、成形器を用いて錠剤に成形した後、1100℃で焼結し、相対密度及び圧電特性を測定した。表1に、出発組成、沈殿生成条件及び550℃で仮焼した結果を示す。

【0018】

【表1】

出発組成、反応条件及び550℃の仮焼結果

実施例	出発組成・ (モル比)	アミン アルコール	沸点 (℃)	550℃ 仮焼の結果
1	硝酸鉛 1 硝酸フルコニル 1	エタノールアミン エタノール	105	PZ
2	硝酸鉛 1 硝酸フルコニル 1	n-ブチルアミン ブタノール	125	PZ
3	硝酸鉛 1 シュウ酸チタニルアンモニウム 1	n-ブチルアミン ブタノール	125	PT
4	塩基性酢酸鉛 1 シュウ酸チタニルアンモニウム 1	n-ブチルアミン ブタノール	110	PT
5	硝酸バリウム 1 シュウ酸チタニルアンモニウム 1	n-ブチルアミン ブタノール	110	BT
6	シュウ酸ストロンチウム 1 シュウ酸チタニルアンモニウム 1	n-ブチルアミン ブタノール	130	ST
7	硝酸鉛 3 シュウ酸マグネシウム 1 シュウ酸水素ナトリウム 2	n-ブチルアミン ブタノール	130	PMN
8	硝酸鉛 3 シュウ酸ニッケル 1 シュウ酸水素ナトリウム 2	n-ブチルアミン ブタノール	130	PNN
9*	硝酸鉛 2 硝酸フルコニル 1 シュウ酸チタニルアンモニウム 1	エタノールアミン エタノール	105	PZT
10*	硝酸鉛 2 硝酸フルコニル 1 シュウ酸チタニルアンモニウム 1	n-ブチルアミン ブタノール	110	PZT
11*	硝酸鉛 2 硝酸フルコニル 1.06 シュウ酸チタニルアンモニウム 0.94	n-ブチルアミン ブタノール	125	PZT
12*	塩基性酢酸鉛 2 硝酸フルコニル 1 シュウ酸チタニルアンモニウム 1	n-ブチルアミン ブタノール	130	PZT

注) * …… 圧電性ペロブスカイト組成を示す。

【0019】これらの実施例のうち、1～8は参考例として示したもので、1～4が実際に圧電性を示すペロブスカイト相PZTの端成分にあたるペロブスカイト型化合物、5～8がPZTの特性改善のための固溶成分として重要なペロブスカイト型化合物に関するものである。これらは、無機塩、アミン及びアルコールの種類に関係なく、550℃での仮焼によっていずれもペロブスカイト相の単一相を形成した。特に注目すべき点は、本来合成が非常に困難といわれている複合型ペロブスカイト型化合物PMN及びPNNの単一相合成が可能であったことであり、この結果からも、本発明方法を用いてPZTはもとより、PZTに上記ペロブスカイト型化合物を組み合わせた固溶体の合成が可能であることは容易に想像できる。実施例9～12で示したように、予想通り、種々の条件下でPZTの単一相が得られている。

【0020】実施例9～12で得られたPZT粉体は、粒径が0.1μm以下の粒子から成っており、これらを約200MPaの圧力で直径12mmの円板状にプレス成形し、1100℃で2時間の加熱処理によって焼結体

を作製し、その相対密度を測定したところ、いずれも96%近い値を示した。一般に、プレス成形の他に冷間静水圧成形を併用して焼結密度を理論値まで近づけたセラミックスの例はよく知られているが、本実施例の成型法と焼結条件を考えると、本実施例の焼結密度は必ずしも低い値ではなく、さらに高密度化できる余地は残されている。また、こうして得られた焼結体について、分極処理を施した後、電気機械結合係数を測定したところ、実施例9、10、12は0.5前後、実施例11は0.65を示した。実施例11が高い値を示した理由は、圧電体組成により近づけたためと思われる。これらの値は、様々な固溶成分を添加して特性向上が図られた市販のPZT系セラミックスのものと比較して遜色のない値である。

【0021】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、水溶液沈殿法の難点である粒子の凝集性と組成ずれの問題を改善し、焼結体製造における気孔取り込みを避けることによって緻密な圧電セラミックスを得ること目的としてな

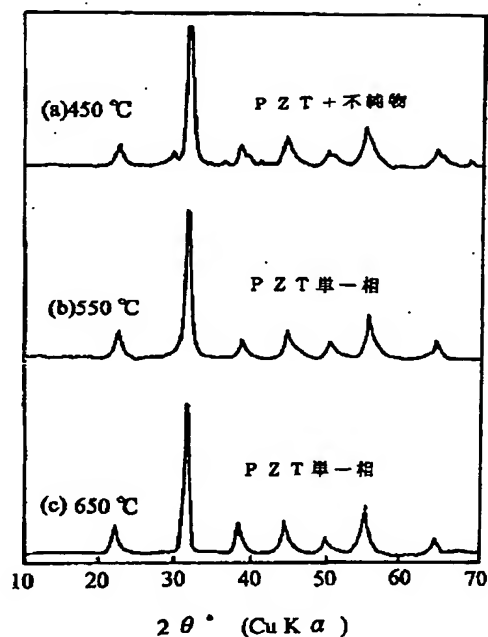
れたものである。本発明方法によれば、粒子の組成、粒子径及び粒子形状の均一性に優れた微細で焼結性の良い圧電セラミックス用原料粉体が安価で簡単な製造工程で製造できるだけでなく、他の酸化物系機能材料の製造も可能である。また、本発明方法による粉体は既にペロブスカイト相から成るものであり、しかも優れた焼結性を示すので、本発明方法による粉体を用いれば、簡単な成形法と1100℃といった低温度での焼結でも実用上妥

当な圧電特性を示す焼結体を得ることができる。しかも、本発明方法は、低価格化、量産化を容易にする特徴を有しているため、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9の方法によって得られたPZT組成の沈殿粉体の仮焼後のX線回折図である〔仮焼温度：(a) 450℃、(b) 550℃、(c) 650℃〕。

【図1】



フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

C04B 35/00
C01G 25/00
C01G 23/00
C01G 33/00
C01G 53/00